

PA04-166
reference ⑦

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-220380

(P2001-220380A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|-----------------------------|-------|----------------|-----------------|
| C 0 7 D 209/88 | | C 0 7 D 209/88 | 3 K 0 0 7 |
| C 0 9 K 11/06 | 6 9 0 | C 0 9 K 11/06 | 6 9 0 4 C 2 0 4 |
| H 0 5 B 33/14 | | H 0 5 B 33/14 | A |
| 33/22 | | 33/22 | C |
| | | | A |
| 審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 13 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2000-121836(P2000-121836)

(22) 出願日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 P 5 8 1 4

(32) 優先日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞
575番地

(72) 発明者 リー, ジフン

大韓民国, テジョン 305-390, ユーソン
ーク, ジョンミンードン, セジョンアパート
101-306

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

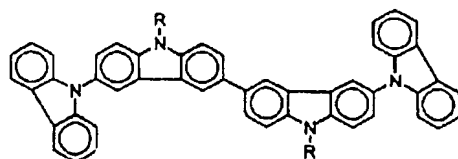
(54) 【発明の名称】 高い熱安定性を持つ有機電界発光素子用正孔輸送性化合物及びその製造方法並びに有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 優れた熱安定性を有する、正孔輸送性化合物およびその製造方法および有機電界発光素子を提供する。

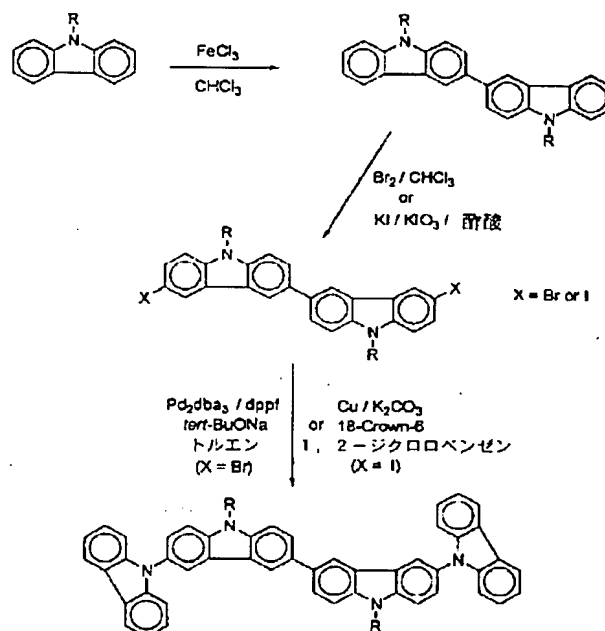
【解決手段】 下記化学式 (1) :

【化 1】



〈化学式 1〉

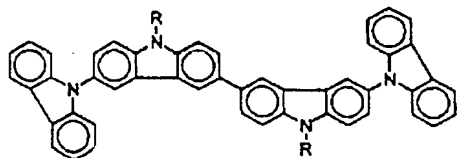
(前記式において、Rは、水素、炭素数が1~12の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基または環状アルキル基、または炭素数が4~14の芳香族基であり、前記芳香族基は1または2以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい) で表されることを特徴とする有機電界発光素子用正孔輸送性化合物である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式(1)：

【化1】



〈化学式1〉

(式中、Rは、水素、炭素数が1～12の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基もしくは環状アルキル基、または炭素数が4～14の芳香族基であり、前記芳香族基は1または2以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい)で表されることを特徴とする有機電界発光素子用正孔輸送性化合物。

【請求項2】 正孔輸送層が請求項1記載の化合物よりなり、素子構造が陽極／正孔輸送層／発光層／陰極、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／陰極、陽極／正孔輸送層／発光層／電子伝達層／陰極、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／電子伝達層／陰極、陽極／正孔輸送層／発光層／電子伝達層／正孔遮断層／陰極および陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／電子伝達層／正孔遮断層／陰極よりなる群から選択されることを特徴とする有機電界発光素子。

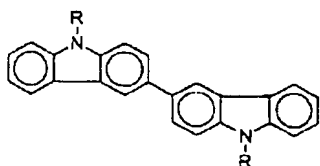
【請求項3】 前記バッファ層は、銅フタロシアニン、m-MTDATA、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリフェニレンビニレン誘導体であることを特徴とする請求項2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 前記正孔遮断層は、LiFまたはMgF₂であることを特徴とする請求項2に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 前記陽極は、ガラス基板、または可とう性の基板を、インジウム酸化物、錫酸化物、亜鉛酸化物またはこれらの混合物で覆ったものであることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 (I) 塩化鉄を分散したクロロホルム懸濁液とN-置換-カルバゾールを溶質として含むクロロホルム溶液を混合して、化学式(2)：

【化2】

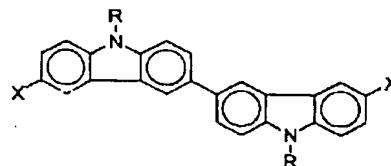


〈化学式2〉

(式中、Rは、水素、炭素数が1～12の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基もしくは環状アルキル基、または炭素数が4～14の芳香族基であり、前記芳香族基

は1または2以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい)のN、N'-二置換-3,3'-ビカルバジルを製造する段階、(II) 前記(I)段階で製造された化合物をハロゲンまたはハロゲン化物と反応させて化学式(3)：

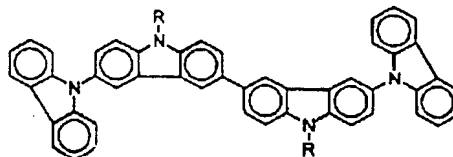
【化3】



〈化学式3〉

(式中、Rは前記定義通りであり、Xはハロゲンである)のN、N'-二置換-6,6'-ジハロ-3,3'-ビカルバジルを製造する段階、および、(III) 前記(II)段階で製造された化合物を、芳香族化合物溶媒中でカルバゾールと反応させて化学式(1)：

【化4】



〈化学式1〉

(式中、Rは前記定義通りである)で表される6,6'-ビス(9H-9-カルバゾリル)-N、N'-二置換-3,3'-ビカルバジルを製造する段階からなることを特徴とする有機電界発光素子用正孔輸送性化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子用の新規の正孔輸送性化合物及びその製造方法並びに有機電界発光素子に関するものである。より詳細には、本発明は、6,6'-ビス(9H-9-カルバゾリル)-N、N'-二置換-3,3'-ビカルバジルが基本分子骨格構造となる正孔輸送性化合物及びその製造方法並びに有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコンが半導体材料として用いられて以来、目覚ましい発展を重ねた電子技術は、人類の生活文化を大きく向上させた。特に、最近の光通信とマルチメディア分野の急速な成長は、高度情報化社会への発展を加速化させており、光子の電子への変換、または電子の光子への変換に用いられるオプトエレクトロニクスデバイスが、現代情報電子産業の核になっている。このような半導体光電子素子は、大まかには電気発光素子、収光素子、及びこれらが結合した素子に分類できる。今まで大部分のディスプレイは収光型であったが、磁気発光

(magnetic luminescence) の電気発光ディスプレイ (ELD) は、応答速度が早く、背面光が必要なく、輝度が優れる等の様々な長所を有しており、電気発光素子の開発は、将来の天然色表示素子への応用に関して最近最も研究が活発な分野である。このような電気発光現象は、GaN、ZnS及びSiCなどの無機半導体において観測され、実際に表示素子として用いられている。しかし、無機物からなる電界発光素子 (EL device) の場合、200V以上の駆動電圧が必要とされる。また、素子製作には真空蒸着法が用いられるために、大型化が困難で高価である。無機素子以外にも有機素材及び高分子素材を用いた電気発光現象が知られており、1963年Popeらにより有機物質の電気発光現象が発表され、1987年イーストマンコダック社のTangらによって10V以下の駆動電圧で、量子効率1%、最高輝度1000cd/m²程度の性能を持つ素子が報告されて以降、数多くの研究が行われている。特に低分子有機材料は、合成経路が簡単で、適切な分子設計を通じて可視光領域の三原色である赤、青、緑の発光材料を多様に合成できる長所がある。このような低分子材料を用いたディスプレイは、現在、パッシブマトリックス (passive matrix) 方式のフルカラーディスプレイにおいては約10インチの大きさまで、そして薄膜トランジスタ技術を採用したアクティブマトリックス (active matrix) 方式では約3インチの大きさまでの開発が発表されている。

【0003】しかし、現在克服すべきもっとも大きな問題点は、素子の発光効率と寿命である。各々の単色素子での寿命は、青が20000時間 (Idemitsu)、緑が50000時間 (Kodak)、そして赤が20000時間 (Kodak) で、ある程度長寿命が達成されたが、赤や青の発光効率においては、改善の余地があり、フルカラー適用には解決すべき多くの問題点がある。

【0004】また、発光効率の点では、バッファ層 (buffer layer)、正孔輸送層 (hole transporting layer)、電子輸送層 (electron transporting layer)、正孔遮断層 (hole blocking layer) などからなる多層構造を用いなければ、高効率及び高輝度の発光特性が期待できない。そして、素子が高効率及び高輝度の発光特性を発現するためには、各々の機能層の素子作動時における、熱的および電気的な安定性が重要で、特に正孔輸送層として用いられる材料の熱的および電気的な安定性は、素子の寿命に大きな影響を与える。これは、電圧をかけた時、素子から発生する熱により、熱安定性の低い分子は形態安定性が低いため再配列現象が起こり、局部的に結晶化が発生して発光効率が落ちるなどの問題をもたらすためである。現在広

く用いられているTPD (N, N'-bis (3-methyl-phenyl) -N, N'-diphenyl - (1, 1'-biphenyl) -4, 4'-diamine) またはNPB (N, N'-bis (naphthalene-1-yl) -N, N'-diphenylbenzidine) のガラス転移温度 (T_g) は、それぞれ60℃、96℃と低い。これら正孔輸送層材料の真空蒸着膜は均一な非晶質膜を形成するが、蒸着後に徐々に結晶化したり凝集する現象が起こり、膜の均一性がなくなって結局素子の寿命を低下させる。実際、屋外用途や車両用途の場合には、85℃での使用耐性または保存耐性が求められるため、100℃以上のT_gが求められる。従って、これを補完した高い熱安定性と高いT_gを有する正孔輸送層材料の開発が切望されていた。

【0005】

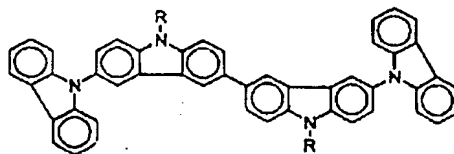
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、6, 6'-ビス (9H, 9-カルバゾリル) -N, N'-二置換-3, 3'-ビカルバジルを基本分子骨格にした優れた熱安定性と高いT_gを有する正孔輸送性化合物およびその製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、化学式 (1) :

【0007】

【化5】



〈化学式1〉

【0008】(式中、Rは、水素、炭素数が1~12の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基もしくは環状アルキル基、または炭素数が4~14の芳香族基であり、前記芳香族基は1または2以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい) で表されることを特徴とする有機電界発光素子用正孔輸送性化合物である。

【0009】また本発明は、正孔輸送層が前記化合物よりなり、素子構造が陽極/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/陰極、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/正孔遮断層/陰極および陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/正孔遮断層/陰極よりなる群から選択されることを特徴とする有機電界発光素子である。

【0010】さらに本発明は、前記バッファ層は、銅フ

タロシアン、*m*-MTDATA (4, 4', 4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine)、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリフェニレンビニレン誘導体であることを特徴とする前記有機電界発光素子である。

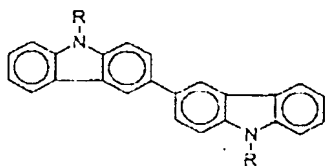
【0011】さらに本発明は、前記正孔遮断層は、LiFまたはMgF₂であることを特徴とする前記有機電界発光素子である。

【0012】さらに本発明は、前記陽極は、ガラス基板、または可とう性の基板を、インジウム酸化物、錫酸化物、亜鉛酸化物またはこれらの混合物で覆ったものであることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子である。なお、可とう性の基板としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートまたはポリイミド等が好ましい。

【0013】さらに本発明は、(I) 塩化鉄を分散したクロロホルム懸濁液とN-置換-カルbazolを溶質として含むクロロホルム溶液を混合して、化学式(2)：

【0014】

【化6】

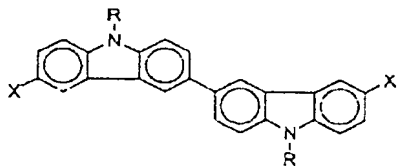


〈化学式2〉

【0015】(式中、Rは前記定義通りである)のN, N'-二置換-3, 3'-ビカルbazolを製造する段階、(II)前記(I)段階で製造された化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物と反応させて化学式(3)：

【0016】

【化7】



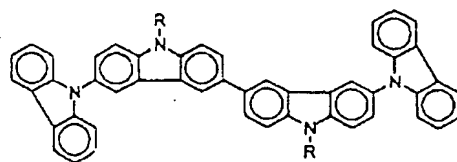
〈化学式3〉

【0017】(式中、Rは前記定義通りであり、Xはハロゲンである)のN, N'-二置換-6, 6'-ジハロ-3, 3'-ビカルbazolを製造する段階、および、

(III)前記(II)段階で製造された化合物を、芳香族化合物溶媒中でカルbazolと反応させ、最終生成物の化学式(1)：

【0018】

【化8】



〈化学式1〉

【0019】(式中、Rは前記定義通りである)で表される6, 6'-ビス(9H, 9-カルbazolyl)-N, N'-二置換-3, 3'-ビカルbazolを製造する段階からなることを特徴とする有機電界発光素子用正孔輸送性化合物の製造方法である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の内容を以下に詳細に説明する。

【0021】有機材料を用いた電気発光素子において、正孔の注入は駆動電圧を、電子の注入は発光効率を支配する要因である。発光層への正孔の注入は容易であるが、電子の注入は比較的難しく、さらに正孔の移動度は電子の移動度に比べて約20倍大きいため、素子内の主なチャージキャリアーは正孔である。

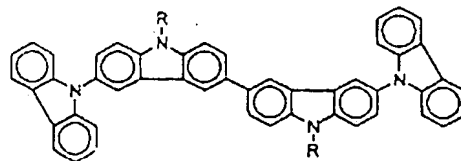
【0022】一般的な電気発光素子の発光メカニズムは、陽極に正孔が注入され、陰極に電子が注入され、前記正孔と電子が発光層でリコンビネーションして一重項励起子を形成する。そして、この励起子が放射性崩壊する際に、物質のバンドギャップに相当する波長の光が放出される。またこの時、発光効率も決定される。即ち、注入された正孔量と電子量が互いに均衡を保つ時、最大の発光効率を得られる。

【0023】チャージキャリアーの輸送量が等しくあるためには、注入された正孔と電子の移動度と密度が均衡を保つ必要がある。しかし、一般的に正孔の輸送量の方が格段に多く、チャージキャリアー間に不均衡が発生し効率を低下させる要因となる。従って、これを補完するため、電子移動度の大きな電子輸送層を導入した多層型素子が製作される。

【0024】本発明に係る、熱安定性に優れた有機電界発光素子用正孔輸送性化合物は、6, 6'-ビス(9H, 9-カルbazolyl)-N, N'-二置換-3, 3'-ビカルbazolを基本分子骨格構造にする。本発明の正孔輸送性化合物は、下記化学式(1)：

【0025】

【化9】



〈化学式1〉

【0026】(式中、Rは、水素、炭素数が1~12の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基もしくは環状アルキル基、または炭素数が4~14の芳香族基であり、前記芳香族基は1または2以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい)で表される。

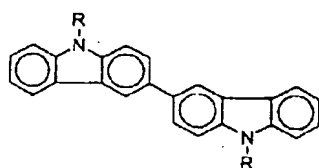
【0027】前記構造において、ジカルバジル分子の6位、6'位をそれぞれカルバゾールで置換することにより、材料の熱安定性に加えて、優れた形態安定性を有する正孔輸送性化合物が合成できる。また、ねじれた芳香族環構造の立体障害により非晶質化する。本発明の前記正孔輸送性化合物は、高い熱安定性を持ち、素子の寿命を格段に向上させた。なお、Rの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、メトキシ基で置換されたベンジル基、N-メチルアミンで置換されたベンジル基などが挙げられる。

【0028】本発明の正孔輸送性化合物の製造方法は、以下の手順よりなる：

(I) 塩化鉄を分散したクロロホルム懸濁液とN-置換-カルバゾールを溶質として含むクロロホルム溶液を混合して、化学式(2)：

【0029】

【化10】

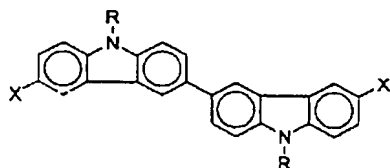


〈化学式2〉

【0030】(式中、Rは前記定義した通りである)のN, N'-二置換-3, 3'-ビカルバジルを製造する段階、(II) 前記(I)段階で製造された化合物を溶液中でハロゲンまたはハロゲン化合物と反応させて化学式(3)：

【0031】

【化11】



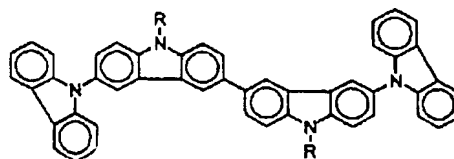
〈化学式3〉

【0032】(式中、Rは前記定義した通りであり、Xはハロゲンである)のN, N'-二置換-6, 6'-ジハロ-3, 3'-ビカルバジルを製造する段階、および、(III) 前記(II)段階で製造された化合物を、芳香族化合物溶媒中でカルバゾールと反応させ、化学式

(1)：

【0033】

【化12】



〈化学式1〉

【0034】(式中、Rは前記定義した通りである)の6, 6'-ビス(9H, 9-カルバゾリル)-N, N'-二置換-3, 3'-ビカルバジルを製造する段階よりなる。

【0035】前記(II)段階で添加されるハロゲン化合物は、Br₂またはKIとKI O₃の混合物が好ましく、当該ハロゲン化合物は、それぞれクロロホルムまたは酢酸に溶解して利用できる。

【0036】また、前記(III)段階で用いられる芳香族化合物を溶媒にした溶液は、前記(II)段階で添加されるハロゲン化合物の種類によって選択される。例えば、前記(II)段階でBr₂が添加される場合、前記(III)段階ではトルエンにトリ(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium; Pd₂dba₃)、ジフェニルホスフィノフェロセン(diphenylphosphinoferrocene; dppf)及びt-BuONaなどを溶解させた溶液が使用でき、前記(II)段階でKIとKI O₃が添加される場合、前記(III)段階では1, 2-ジクロロベンゼンにCu、K₂CO₃及び18-Crown-6などを溶解させた溶液が利用できる。

【0037】本発明の正孔輸送性化合物を製造する方法では、前記(II)段階で添加される前記ハロゲン化合物の種類にかかわらず、同一の最終目的生成物が得られる。即ち、図1に示すように、前記(II)段階でBr₂を添加した場合、N, N'-二置換-6, 6'-ジブromo-3, 3'-ビカルバジルが生成し、当該反応生成物をトルエンを溶媒にした溶液に溶解させることにより、最終物質の6, 6'-ビス(9H, 9-カルバゾリル)-N, N'-二置換-3, 3'-ビカルバジルが生成する。そして前記(II)段階でKIとKI O₃を用いた場合には、N, N'-ジエチル-6, 6'-ジヨード-3, 3'-ビカルバジルが生成し、前記反応生成物を1, 2-ジクロロベンゼンを溶媒にした溶液に溶解させることにより、本発明の目的化合物6, 6'-ビス(9H, 9-カルバゾリル)-N, N'-二置換-3, 3'-ビカルバジルが生成する。

【0038】本発明による有機電界発光素子は前記正孔輸送性化合物を正孔輸送層に用いたものであり、陽極／

正孔輸送層／発光層／陰極、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／陰極、陽極／正孔輸送層／発光層／電子伝達層／陰極、陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／電子伝達層／陰極、陽極／正孔輸送層／発光層／電子伝達層／正孔遮断層／陰極または陽極／バッファ層／正孔輸送層／発光層／電子伝達層／正孔遮断層／陰極からなる群より選択される構造を有する。

【0039】前記バッファ層としては、銅フタロシアニン、*m*-MTDATA、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリフェニレンビニレン誘導体などが好ましい。また、前記正孔遮断層は、LiFまたはMgF₂などが好ましい。前記陽極は、インジウム酸化物、錫酸化物、亜鉛酸化物、またはこれらの混合体をガラス基板、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートまたはポリイミドのようなフレキシブル基板に被せたものが好ましい。

【0040】

【実施例】以下は本発明の実施例を示すことを目的としたものであり、特許請求の範囲の保護範囲を何ら限定するものではない。

【0041】実施例1 6, 6'-ビス(9H, 9-カルバゾリル)-N, N'-ジエチル-3, 3'-ビカルバジル(BCDC)の合成

(1) N, N'-ジエチル-3, 3'-ビカルバジルの合成

250mlのSchlenk flaskにN-エチルカルバゾール20g(99.35mmol)を入れて約150mlのクロロホルムに溶解させ、当該混合物に約4.0eqのFeCl₃64.46g(0.397mol)を100ml程度のクロロホルムに分散させた懸濁液を滴下した。この時、溶液はカルバゾールカチオンラジカルが形成され次第に濃緑色に変わっていった。24時間後、反応混合物を多量のメタノールに入れ、生成した固体を濾過後、多量のメタノールと水で3回程度洗浄した。乾燥後の収率は96%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液:エチルアセタート/*n*-ヘキサン=3/1)。構造は¹H-NMRを用いて確認した:¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.50 (triplet, 6H, 2-CH₃), 4.45 (quartet, 4H, 2-NCH₂), 7.26~8.50 (multiplet, 14H, aromatic protons)。

【0042】(2) N, N'-ジエチル-6, 6'-ジハロ-3, 3'-ビカルバジルの合成

A. N, N'-ジエチル-6, 6'-ジブromo-3, 3'-ビカルバジルの合成

100mlのSchlenk flaskにN, N'-ジエチル-3, 3'-ビカルバジル4g(10mmol)を入れ、約50mlのクロロホルムで溶解し、当該溶液に、約3.0eqの臭素5.0g(31mmol)

を約10mlのクロロホルムに溶解したものを滴下した。この時、反応温度は氷浴を用いて0℃に維持した。溶液は次第に濃緑色に変わっていった。30~40分後、反応混合物を多量の水に入れ、1.0Nの水酸化ナトリウム水溶液で数回洗浄した。分離したクロロホルム層を再度メタノールに入れ、生成した固体を濾過した後、多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後の収率は90%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液:エチルアセタート/*n*-ヘキサン=3/1)。構造は¹H-NMRを用いて確認した:¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.46 (triplet, 6H, 2-CH₃), 4.34 (quartet, 4H, 2-NCH₂), 7.26~8.33 (multiplet, 12H, aromatic protons)。

【0043】B. N, N'-ジエチル-6, 6'-ジヨード-3, 3'-ビカルバジルの合成

100mlのSchlenk flaskにN, N'-ジエチル-3, 3'-ビカルバジル3g(7.72mmol)、KI3.46g(20.85mmol)、KI O₃4.96g(23.2mmol)を入れ、70~80mlの酢酸で満たし、約70℃まで加熱した後、20~30分後に反応混合物を多量の水に入れ、1.0Nの水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。クロロホルムを用いて抽出した後、分離したクロロホルム層を再びメタノールに入れ、生成した固体を濾過した後、多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後の収率は88%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液:エチルアセタート/*n*-ヘキサン=4/1)。構造は¹H-NMRを用いて確認した:¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.50 (triplet, 6H, 2-CH₃), 4.38 (quartet, 4H, 2-NCH₂), 7.21~8.50 (multiplet, 12H, aromatic protons)。

【0044】(3) 6, 6'-ビス(9H, 9-カルバゾリル)-N, N'-ジエチル-3, 3'-ビカルバジル(BCDC)の合成

A. Pd₂dba₃O.0755g(8.25×10⁻⁵mol)、dppf0.0686g(1.238×10⁻⁵mol)、N, N'-ジエチル-6, 6'-ジブromo-3, 3'-ビカルバジル1.5g(2.75mmol)を、40~50mlの無水トルエンに溶かし約20分間攪拌した後、当該混合物に、他のフラスコに入れておいたカルバゾール0.92g(5.50mmol)、エタノールで再結晶させたもの)と*t*-BuONa0.817g(8.25mmol)を添加した。その後、混合物を再度約15分間攪拌してから加熱し、18時間還流させた。なお、全ての試薬は窒素雰囲気下で使用した。反応はTLCにより点検し、カルバゾールが全てなくな

った後、温度を下げて1.0mol/lの塩酸水溶液10mlを添加し、5分程度攪拌した後に多量のメタノールに入れ、濾過・乾燥させた。収率は90%であり、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。¹H-NMR (CDCl₃) : δ 1.56 (triplet, 6H, 2-CH₃)、4.51 (quartet, 4H, 2-NCH₂)、7.27~8.39 (multiplet, 28H, aromatic protons)。

【0045】B. N, N'-ジエチル-6, 6'-ジヨード-3, 3'-ビカルバジルの合成
カルバゾール1.045g (6.25mmol)、エタノールで再結晶させたもの、活性化銅 (activated Cu) 0.4g (6.25mmol)、K₂CO₃ 1.76g (12.48mmol) 及び18-crown-6 0.25g (0.95mmol) を30~40mlの1, 2-ジクロロベンゼンに溶かした後、180℃で2~3日間反応させた。全ての試薬は窒素雰囲気下で使用した。反応はTLCにより点検し、カルバゾールが全てなくなった後、温度を下げて多量のメタノールに入れてから濾過・乾燥させた。収率は95%であり、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。¹H-NMR (CDCl₃) : δ 1.56 (triplet, 6H, 2-CH₃)、4.51 (quartet, 4H, 2-NCH₂)、7.27~8.39 (multiplet, 28H, aromatic protons)。

【0046】実施例2 6, 6'-ビス(9H, 9-カルバゾリル)-N, N'-ジフェニル-3, 3'-ビカルバジルの合成

(1) N, N'-ジフェニル-3, 3'-ビカルバジルの合成

250mlのSchlenk flaskにN-フェニルカルバゾール4.85g (19.93mmol)を入れて約75mlのクロロホルムに溶解させ、当該混合物に、約4.0eqのFeCl₃ 12.93g (79.7mmol)を80ml程度のクロロホルムに懸濁させたものを滴下した。この時、溶液はカルバゾールカチオンラジカルが形成され次第に濃緑色に変わっていった。24時間後、反応混合物を多量のメタノールに入れて、生成した固体を濾過後、多量のメタノールと水で3回程度洗浄した。得られた固体を熱したクロロホルムに溶解させた後、溶けない部分は除去し、再度メタノールに入れて乾燥した。収率は93%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液: エチルアセタート/n-ヘキサン=4/1)。構造は¹H-NMRを用いて確認した:¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.34~8.48 (multiplet, 24H, aromatic protons)。

【0047】(2) N, N'-ジフェニル-6, 6'-

ジハロ-3, 3'-ビカルバジルの合成

A. N, N'-ジフェニル-6, 6'-ジブromo-3, 3'-ビカルバジルの合成

100mlのSchlenk flaskにN, N'-ジフェニル-3, 3'-ビカルバジル4.87g (10mmol)を入れて約50mlのクロロホルムに溶解させ、当該化合物に、約3.0eqの臭素5.0g (31mmol)を10ml程度のクロロホルムに溶解させたものを滴下した。この時、反応温度は氷浴を用いて0℃に維持した。溶液は次第に濃緑色に変わっていった。40~50分後、反応混合物を多量の水に入れ、1.0Nの水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。分離したクロロホルム層を再びメタノールに入れ、生成した固体を濾過した後、多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後の収率は85%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いてさらに精製した(展開液: エチルアセタート/n-ヘキサン=3/1)。構造は¹H-NMRを用いて確認した:¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.25~8.38 (multiplet, 22H, aromatic protons)。

【0048】B. N, N'-ジフェニル-6, 6'-ジヨード-3, 3'-ビカルバジルの合成

100mlのSchlenk flaskにN, N'-ジフェニル-3, 3'-ビカルバジル3.76g (7.72mmol)、KI 3.46g (20.85mmol)、KIO₃ 4.96g (23.2mmol)を入れ、70~80mlの酢酸で満たし、約70℃まで加熱した後、20~30分後に反応混合物を多量の水に入れてから1.0N水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。クロロホルムを用いて抽出した後、分離したクロロホルム層を再びメタノールに入れ、生成した固体を濾過し、多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後の収率は85%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液: エチルアセタート/n-ヘキサン=4/1)。構造は¹H-NMRを用いて確認した:¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.23~8.50 (multiplet, 22H, aromatic protons)。

【0049】(3) 6, 6'-ビス(9H, 9-カルバゾリル)-N, N'-ジフェニル-3, 3'-ビカルバジルの合成

A. Pd₂dba₃ 0.0855g (9.34×10⁻⁵mol)、dppf 0.0776g (1.40×10⁻⁴mol)、N, N'-ジフェニル-6, 6'-ジブromo-3, 3'-ビカルバジル2.0g (3.11mmol)を約50mlの無水トルエンに溶かし約20分間攪拌した後、当該混合物に他のフラスコに入れておいたカルバゾール1.04g (6.22mmol、EtOHで再結晶させたもの)とt-BuONa 0.898g (9.34mmol)を添加した。その後、混合物を再

び約20分間撹拌してから加熱し、24時間還流させた。全ての試薬は窒素雰囲気下で使用した。反応はTLCにより点検し、カルバゾールが全てなくなった後、温度を下げて1.0mol/lの塩酸水溶液10mlを添加し、5分程度撹拌した後多量のメタノールに入れてから濾過・乾燥させた。収率は91%であり、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.26~8.41 (multiplet, 38H, aromatic protons)。

【0050】B. N, N'-ジフェニル-6, 6'-ジヨード-3, 3'-ビカルバジル2g (3.12mmol)、カルバゾール1.045g (6.25mmol)、エタノールで再結晶させたもの、活性化銅0.4g (6.25mmol)、 K_2CO_3 1.76g (12.48mmol)及び18-crown-6 0.25g (0.95mmol)を30~40mlの1, 2-ジクロロベンゼンに溶かした後、180℃で2~3日間反応させた。全ての試薬は窒素雰囲気下で使用した。反応はTLCにより点検し、カルバゾールが全てなくなった後、温度を下げて多量のメタノールに入れてから濾過・乾燥させた。収率は90%であり、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.26~8.41 (multiplet, 38H, aromatic protons)。

【0051】電気発光素子 (EL device) の製作

実施例1で製造した正孔輸送層材料を用いてEL deviceを製作した。製作したEL deviceの構造を図8に示す。EL deviceの製作過程は以下の通りである。ITO (indium-tin oxide) がガラス基板上にコーティングされた透明電極基板を洗浄した後、感光性樹脂とエッチング剤を用いて、所望の形状にITOをパターンニングした。アセトン及びイソプロピルアルコール (IPA) で各々20分間超音波処理及び煮沸IPA処理をして基板を洗浄し、基板前処理過程でUV-オゾンクリーニングを15分間行った。その上に、バッファ層として銅フタロシアニン (CuPc) (厚さ20nm、蒸着速度1Å/sec)、製造した正孔輸送層材料 (厚さ50nm、蒸着速度1Å/sec)、発光層としてAlq3 (aluminum quinone) (厚さ70nm、蒸着速度1Å/sec) または約1.5質量%のクマリン6 (C6) のドーブされたAlq3 (厚さ30nm、蒸着速度0.015Å/sec) (この時、再び電子伝達層としてAlq3 (厚さ40nm) を用いる)、正孔遮断層及び電子伝達層としてLiF (厚さ1nm、蒸着速度0.1Å/sec)、陰極電極としてAl (厚さ200nm、蒸着速度10Å/sec) を蒸着しカプセルに封入した (ドライ N_2 雰囲気下のグローブボックスにおいて、BaO粉末

を入れて金属缶で密閉後、UV硬化剤で最終処理した)。真空度を $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下に維持し、蒸着時の膜の厚さ及び膜の成長速度をクリスタルセンサーを用いて調節した。発光面積は4mm²で、駆動電圧は直流電圧で順方向バイアス電圧を用いた。Keithley SMU238及びBM7を用いて定電流モードで10~100mA/cm²の範囲でスキャンさせ、この時の電圧と輝度を測定した。ITO/CuPc (20nm)/BCDC (50nm)/Alq3 (70nm)/LiF (1nm)/Al (200nm) 素子構造において、100mA/cm²での輝度は3500cd/m²で、電圧は11.3Vであった。また、ITO/CuPc (20nm)/BCDC (50nm)/Alq3+1.5質量% C6 (30nm)/Alq3 (40nm)/LiF (1nm)/Al (200nm) のC6ドーブ素子構造において、100mA/cm²での輝度は10300cd/m²で、電圧は12.5Vであった。

【0052】物性測定

(1) 光学的特性測定

実施例1で製造した正孔輸送層材料をポリメチルメタクリレート (PMMA) と1:10 (wt%) で混合して製造した高分子溶液 (溶媒: クロロベンゼン) を、クオーツ上にスピンコーティングして高分子薄膜を形成した後、UV吸収スペクトルとフォトルミネッセンススペクトル (PLスペクトル) を測定した。測定結果をそれぞれ図4及び図5に示す。BCDCの場合、UV吸収ピークは238、293、306及び340nmであり、励起波長を320nmにして測定したPLスペクトルの最大ピークは415nmで測定された。

【0053】(2) 熱的特性測定

本発明に係る正孔輸送材料の熱的特性を探るため、熱重量分析 (TGA) と示差走査熱分析 (DSC) を用い、窒素雰囲気下において10℃/minの速度条件で測定した。測定結果をそれぞれ図6及び図7に示す。BCDCの場合、5%の重量損失が500℃付近で観測され、600℃付近で約50質量%の残存量が観測された。一方、DSC測定結果では、200℃付近でガラス転移温度 (T_g) が観測された。従って、従来の正孔輸送層材料として用いられたTPD及びNPBの場合より非常に高い T_g 値を示した (T_g はそれぞれ60℃及び96℃)。

【0054】(3) 電気発光特性測定

前記製作したEL deviceの電気発光特性を評価した。ここで用いられた素子構成は以下のものである。本発明に係る素子構造は、ITO/CuPc (20nm)/BCDC (50nm)/Alq3 (70nm)/LiF (1nm)/Al (200nm) であり、比較素子構造は、ITO/CuPc (20nm)/NPB (50nm)/Alq3 (70nm)/LiF (1nm)/Al (200nm) である。また、発光効率を向上させ

るためにC6ドープ素子を用いたEL deviceの素子構造は以下の通りである。本発明に係る基本素子構造は、ITO/CuPc (20nm)/BCDC (50nm)/Alq3+1.5質量% C6 (30nm)/Alq3 (40nm)/LiF (1nm)/Al (200nm) であり、比較素子構造は、ITO/CuPc (20nm)/NPB (50nm)/Alq3+1.5質量% C6 (30nm)/Alq3 (40nm)/LiF (1nm)/Al (200nm) である。図8は、本発明の正孔輸送層材料を用いて製作された電気発光素子の断面図である。発光はAlq3とcoumarine 6で起こり、発光層と正孔輸送層とのエキサイプレックス現象は観察されなかった。全ての素子において均一な面発光が観測され、また優れた整流特性を見せた。

【0055】図9に製作された各々の素子構造の電流密度に対する輝度曲線を示し、図10に電流密度に対する発光効率曲線を示す。電流密度に対する発光効率（ $L-I$ 効率）を比較した結果、低電流密度では正孔輸送層としてBCDCを用いた場合（4.0cd/A）はNPBを用いた場合（3.9cd/A）より $L-I$ 効率がやや高く、逆に高電流密度ではBCDCを用いた場合（3.5cd/A）はNPBを用いた場合（4.1cd/A）より $L-I$ 効率がやや低かった。かかる特性は、C6をドープした素子の場合にも同様のものではあった。即ち、低電流密度では正孔輸送層としてBCDCを用いた場合（11.3cd/A）はNPBを用いた場合（11.0cd/A）より $L-I$ 効率がやや高く、高電流密度では逆にBCDCを用いた場合（10.3cd/A）はNPBを用いた場合（11.1cd/A）より $L-I$ 効率がやや低かった。一方、素子の寿命を測定した結果、BCDCを用いた素子はNPBを用いた素子より、長寿命を示し、再現性もあった。これは、正孔輸送層として用いられる化合物のBCDCの熱安定性に起因したものである。

【0056】

【発明の効果】本発明は、6, 6'-ビス(9H, 9-カルバゾリル)-N, N'-二置換-3, 3'-ビカルバジルが基本分子骨格構造を成す、熱安定性および電気的安定性に優れ、高いガラス転移温度を有する、有機電界発光素子用正孔輸送性化合物及びその製造方法を提供し、これにより高効率の発光特性が発現され、長寿命の有機電界発光素子を提供できる。

【0057】当分野の通常の知識を有する者により容易に考えられる本発明の単なる変形は、全て本発明の領域に含まれるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の正孔輸送性化合物が合成される過程のスキームである。

【図2】 本発明記載の化合物BCDCの ^1H-NMR スペクトルである。

【図3】 本発明記載の化合物BCDCのFT-IR スペクトルである。

【図4】 本発明記載の化合物BCDCのUV-Vis スペクトルである。

【図5】 本発明記載の化合物BCDCのPLスペクトルである。

【図6】 本発明記載の化合物BCDCのTGA曲線である。

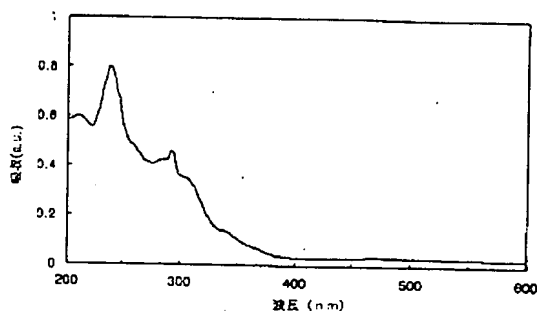
【図7】 本発明記載の化合物BCDCのDSC曲線である。

【図8】 本発明に係る正孔輸送性化合物を用いて製作された有機電気発光素子の一実施形態の断面図である。

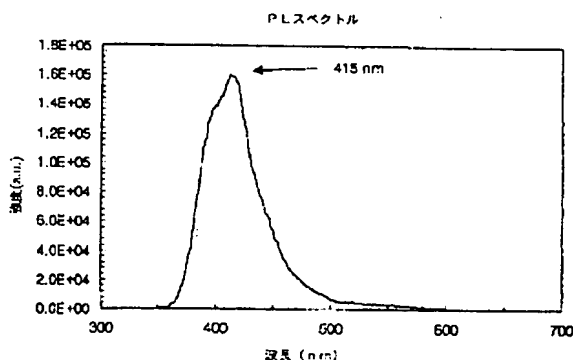
【図9】 本発明記載の化合物BCDCを用いて製作された有機電気発光素子およびNPBを用いて制作された有機電気発光素子における、電流密度と輝度の関係を表した図である。

【図10】 本発明記載の化合物BCDCを用いて製作された有機電気発光素子およびNPBを用いて制作された有機電気発光素子における、電流密度と発光効率の関係を表した図である。

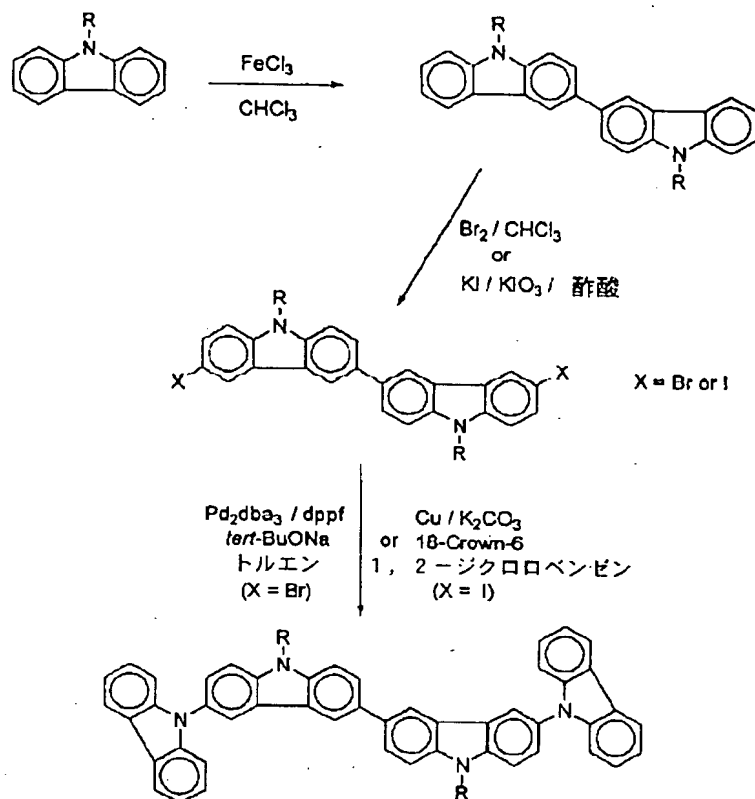
【図4】



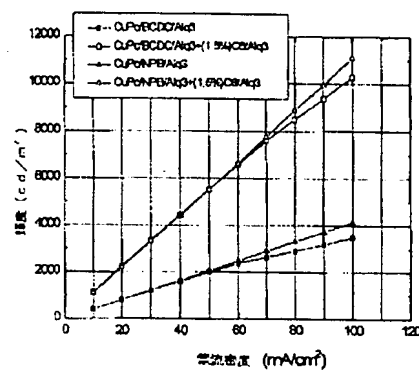
【図5】



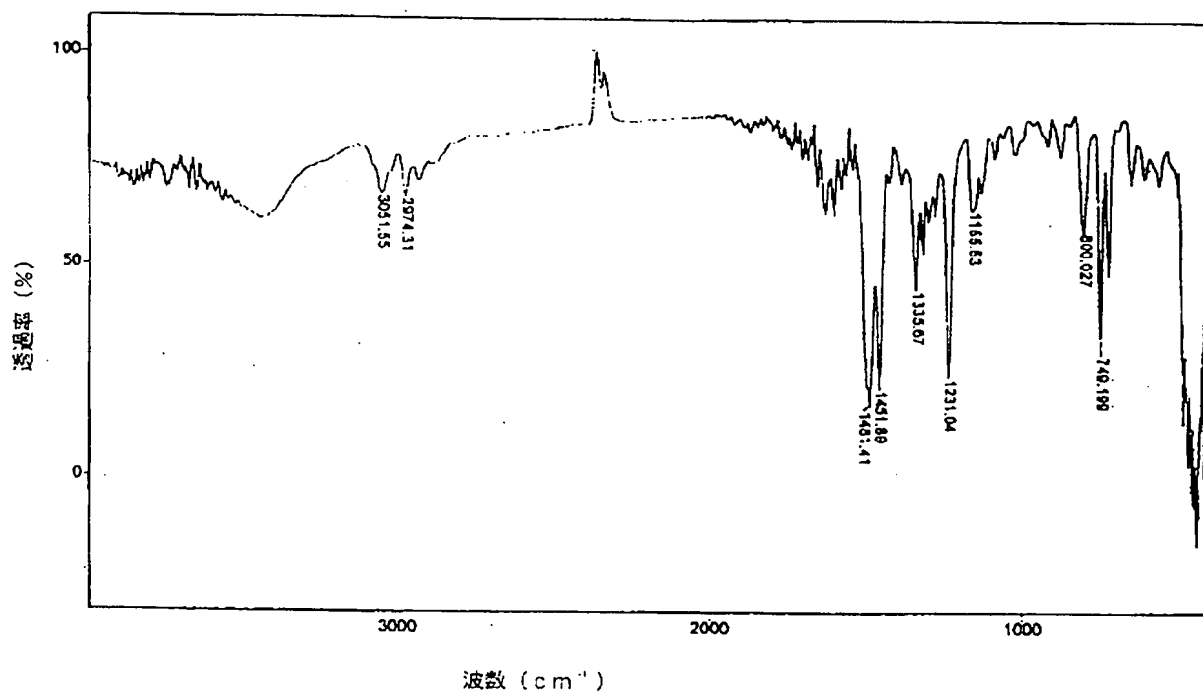
【図1】



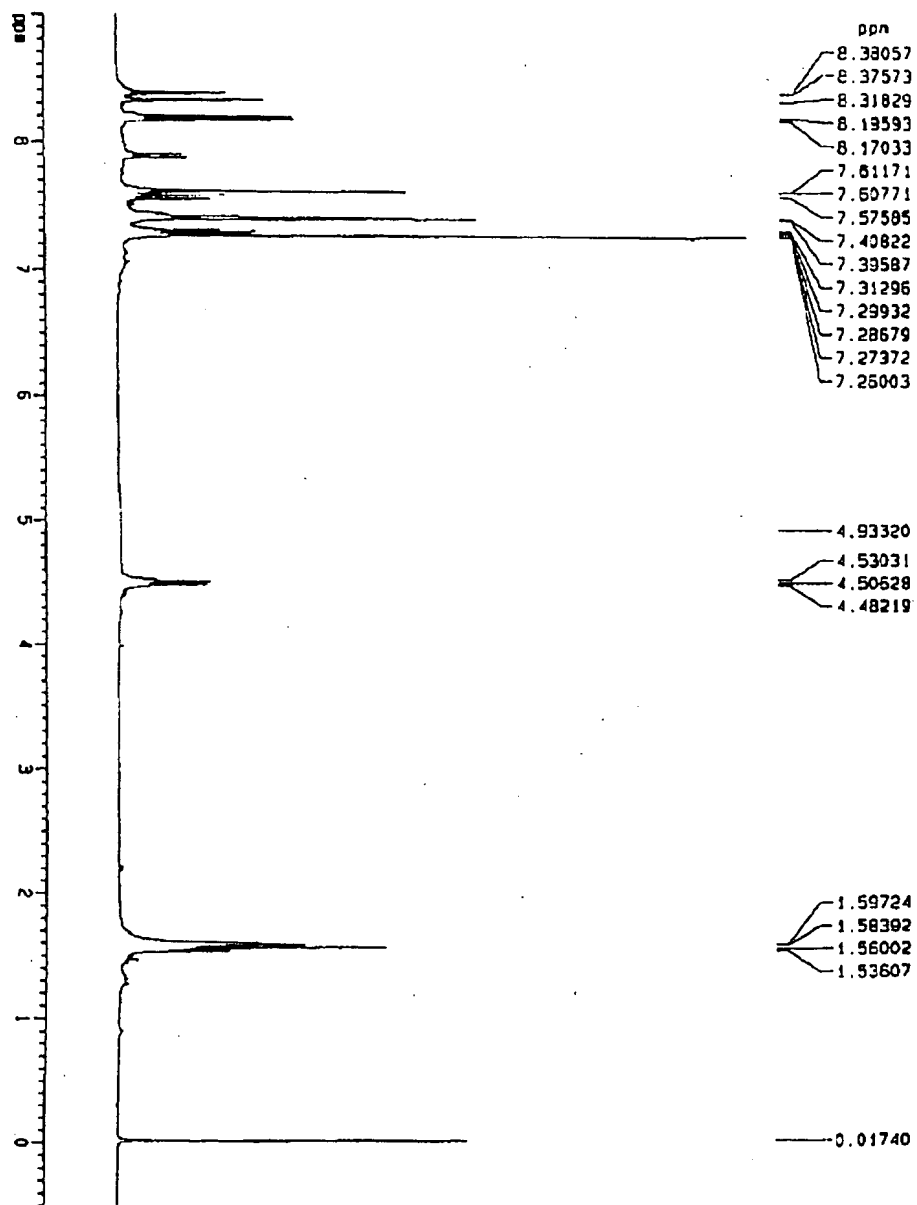
【図9】



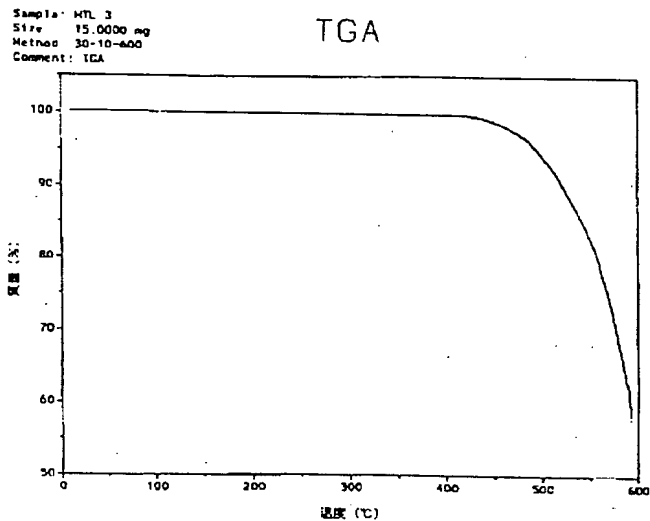
【図3】



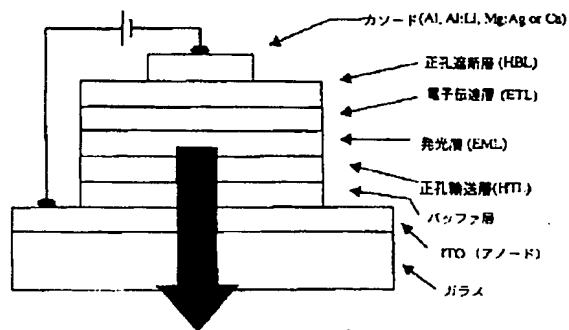
【図 2】



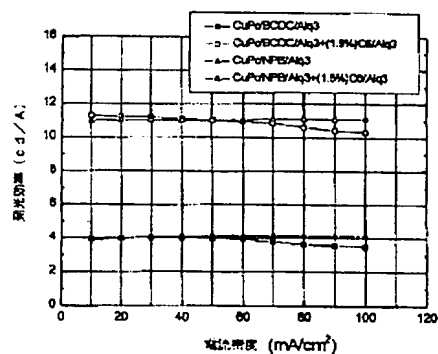
【図6】



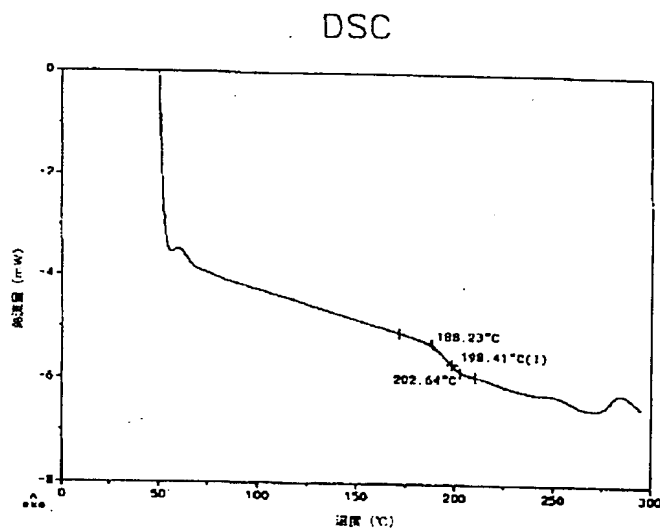
【図8】



【図10】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 キー、インソー
大韓民国、テジョン 305-390, ユーソン
ーク、ジョンミンードン、エキスポアパー
ト206-1306

(72)発明者 チョ、ソンウー
大韓民国、キョンギド 463-500, ソンナ
ムーシ、ブンダンーク、クミードン、ジュ
ゴンアパート1206-2406

(72)発明者 チェー、ビョンフン
大韓民国、ソウル市 137-040, ソチョー
ク、バンポードン、85-11, 203号

Fターム(参考) 3K007 AB14 BA01 CA01 CB01 FA03
4C204 AB01 BB05 CB25 DB01 EB01
FB16 FB17 GB32